

# 淹没式 MBR 处理啤酒废水的净化效能

张立秋, 封莉, 吕炳南, 张晓菲

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

**摘要:**在投加营养物质, 保持  $COD : TN : TP = 100 : 5 : 1$  的条件下, 淹没式 MBR 对合成啤酒废水中的  $COD$ 、 $NH_4^+ - N$  有着较好的去除效果, 系统稳定时  $COD$  与  $NH_4^+ - N$  的平均去除率均在 90 % 以上, 而且 MBR 工艺对进水有机负荷的冲击具有较强的短时适应能力, 当  $COD$  污泥负荷率由  $0.27 g / (g \cdot d)$  突然增加至  $0.54 g / (g \cdot d)$  时, 出水  $COD$  浓度未出现明显的波动. 通过 GC/MS 分析得出, 膜组件出水中剩余的有机物主要为高分子量的烷烃类, 膜组件对于保证系统的最终出水水质起到了关键的作用. 当反应器中的污泥处于增长期时, 在生物同化作用与同步硝化-反硝化共同作用下, 使得  $TN$  具有 40 % 左右的去除效果, 当污泥浓度处于稳定期时,  $TN$  去除率下降为 30 % 左右, 主要是同步硝化-反硝化的结果. 当污泥处于增长期时, 通过生物同化作用对  $TP$  具有一定的去除效果, 而当污泥浓度稳定后, 对  $TP$  基本没有去除效果, 甚至有时出现负去除率现象.

**关键词:**淹没式 MBR; 啤酒废水; 冲击负荷; 同步硝化-反硝化

中图分类号: X797 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)06-0117-06

## Treatment Performance of Submerged Membrane Bioreactor Treating Brewery Wastewater

ZHANG Li-qiu, FENG Li, LÜ Bing-nan, ZHANG Xiao-fei

(School of Municipal and Environmental Engineering Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

**Abstract:** Under the condition of keeping the influent  $COD : TN : TP = 100 : 5 : 1$ , submerged MBR has an excellent treatment performance for  $COD$  and  $NH_4^+ - N$ , and the removals for  $COD$  and  $NH_4^+ - N$  are both beyond 90 % under steady state, in addition, MBR has a strong adaptation ability for shock organics loading rate. When the organic loading rate was increased from  $0.27 g / (g \cdot d)$  to  $0.54 g / (g \cdot d)$  suddenly, there was no big fluctuation for  $COD$  in effluent. According to the results of GC/MS, the remaining organics in effluent was mainly alkyl hydrocarbon, and the membrane modules played a main role in stabilizing permeation quality. When the sludge in MBR was at the multiplication stage, the system has a removal of about 40 % for  $TN$  because of biosynthesis and simultaneous nitrification and de-nitrification, in addition, a certain removal for  $TP$  was also observed. When the sludge was at the steady stage, the removal for  $TN$  decreased to about 30 % due to simultaneous nitrification and de-nitrification, whereas, the removal efficiency for  $TP$  was very little, and sometimes even below zero.

**Key words:** submerged membrane bioreactor; brewery wastewater; shock loading; simultaneous nitrification and de-nitrification

我国每年啤酒废水的排放量近  $4 \times 10^8 t$ , 占我国废水排放总量的 1 %; 每年啤酒废水中向环境排放的  $COD$  总量约为  $45 \times 10^4 t$ , 约占  $COD$  排放总量的 3.2 %。目前国内外普遍采用厌氧与好氧组合工艺来处理啤酒废水, 取得了不错的效果<sup>[1~5]</sup>, 但从应用情况看, 仍然存在以下 2 个方面的问题: ①现有处理工艺流程普遍较为复杂, 废水在系统中总的水力停留时间长, 因而需要较大的占地面积和较高的基建投资, 而且厌氧过程的维护和管理难度大, 一旦出现问题或运行不好, 会影响整个系统的处理效果。②啤酒废水本身缺少氮、磷等营养物质, 极易发生污泥膨胀, 影响最终的出水水质。

采用膜生物反应器(MBR)处理啤酒废水, 则很好地解决了上述问题。MBR 是利用膜组件代替了传统的二沉池或气浮池, 在一个反应器内完成了生物降解和固液分离 2 个过程, 因而大大简化了工艺流

程; 同时由于膜组件的截留作用, 反应器内维持了很高的污泥浓度, 使得废水在池中的水力停留时间缩短, 减少了处理系统的占地面积和工程投资。此外, MBR 的出水是通过膜过滤产生的, 因而不必担心发生污泥膨胀而影响出水水质。

目前, 国内外对 MBR 工艺处理啤酒废水的研究还较少<sup>[6~9]</sup>。本试验中对淹没式 MBR 处理啤酒废水的净化效能进行了详细地考察。

### 1 试验与分析方法

#### 1.1 试验装置

试验装置如图 1 所示。

收稿日期: 2003-11-12; 修订日期: 2003-12-26

基金项目: 国家“十五”科技攻关计划项目(2002BA806B04)

作者简介: 张立秋(1972~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为水污染控制技术与理论。

\* 通讯联系人

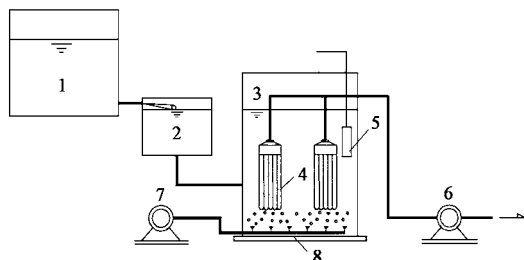


图1 试验装置示意图

Fig.1 Scheme of experimental facility

配制的啤酒废水在贮水箱1中贮存,通过平衡水箱2来自动调节反应器内进水量;生物反应器3的有效容积为37L,在其中安装温控加热器5;反应器内安装中空纤维膜组件4,共2组,膜孔径为 $0.1\mu\text{m}$ ,聚丙烯材质,每组膜表面积为 $1.5\text{m}^2$ ;反应器的出水通过抽吸泵6产生,试验中对抽吸泵的工作进行了自动和手动2种控制,使其既可以连续工作,也可以间歇工作;反应器底部设置砂头曝气器8,空气来自供气泵7.

## 1.2 试验水质

试验用水采用瓶装啤酒、氯化铵、磷酸二氢钾、硫酸镁、氯化钙、淀粉等人工配制而成,主要水质指标:COD  $864 \sim 1780\text{mg/L}$ ,  $\text{NH}_4^+-\text{N}$   $34.5 \sim 63.6\text{mg/L}$ , TN  $46.3 \sim 70.2\text{mg/L}$ , TP  $7.6 \sim 13.4\text{mg/L}$ , pH 值  $6 \sim 8$ .

## 1.3 水质分析方法

全部按照国家环保局颁布的水质监测分析方法进行<sup>[10]</sup>,分析项目包括:MLSS、COD、TN、TP、 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 、DO、pH等.

## 1.4 试验条件

为了缩短污泥培养时间,采用污泥接种法,生物反应器内接种的污泥取自MBR处理生活污水的剩余污泥,反应器内起始接种污泥浓度为 $3512\text{mg/L}$ .配制的啤酒废水直接进入反应器,开始连续运行,控制反应器内水温在 $24^\circ\text{C}$ 左右,DO  $2 \sim 4\text{mg/L}$ ,pH 值  $6 \sim 8$ ,水力停留时间  $8 \sim 9\text{h}$ ,在此条件下,连续30d考察了淹没式MBR对啤酒废水的净化效能.

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 淹没式 MBR 对 COD 的去除效果

从反应器运行开始,基本维持进水中营养比为COD:TN:TP = 100:5:1,测定了反应器进、出水COD浓度的变化以及反应器内污泥浓度MLSS的变化,结果如图2和图3所示.

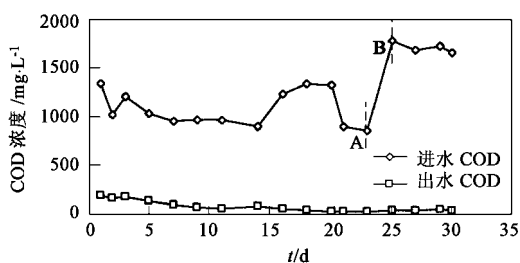


图2 进出水 COD 浓度变化曲线

Fig.2 Variation of COD between influent and effluent

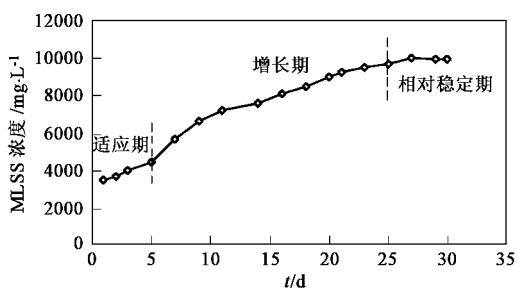


图3 反应器内 MLSS 随时间变化曲线

Fig.3 Variation of MLSS with the time in the reactor

由图2可见,在试验的开始几天,系统对COD的去除效果不很理想,在进水COD浓度为 $1200\text{mg/L}$ 左右的情况下,COD的去除率只有80%,出水COD浓度在 $200\text{mg/L}$ 左右.观察发现,此时反应器内污泥形态发生了明显变化,接种进来的污泥絮体开始解体,污泥的颜色由黄褐色逐渐变浅,从图3中也可以看出,试验开始的前几天,反应器内的污泥浓度增长很缓慢,这主要是因为接种的污泥正处于适应环境变化的调整期,代谢能力较弱而影响了对有机物的降解.系统在连续运行1周以后,COD去除率逐渐提高,出水中COD平均浓度稳定在 $60\text{mg/L}$ 以下.

从图2还发现,当进水COD浓度由A点[ $864\text{mg/L}$ ,对应的COD污泥负荷率约为 $0.27\text{g}/(\text{g}\cdot\text{d})$ ]突然增加至B点[ $1780\text{mg/L}$ ,对应的COD污泥负荷率约为 $0.54\text{g}/(\text{g}\cdot\text{d})$ ]时,尽管COD污泥负荷增加了1倍,但出水COD浓度未出现较大的波动,这说明MBR工艺具有较强的抗短时冲击负荷能力.

图3反映了污泥浓度MLSS随时间的增长变化规律,根据曲线的形状,可以将其分为3个阶段:①污泥的适应期,一般在5d左右,此阶段微生物活性较低,微生物主要进行自身酶系统调节,以适应新环

境;②污泥的增长期,经过适应期后,微生物已经适应了新环境,开始快速增长、繁殖,反应器内污泥浓度迅速增加;③污泥的相对稳定期,此时每日合成的微生物量与分解的微生物量大致相当,污泥浓度基本不再增加或增加较慢.在本试验中,经过 25d 左右,污泥浓度相对稳定在10 000 mg/L 左右.有研究认为<sup>[11]</sup>,污泥浓度达到相对稳定后,应考虑定期排除部分剩余污泥,否则会造成惰性物质(包括无机成分、溶解性的微生物内源呼吸产物 SMP 和难溶解的细胞壁等)大量积累,会影响系统的处理效果.

2.2 淹没式 MBR 对  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  的去除效果

实际啤酒废水中  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  的浓度较低,通常只有几 mg/L,本试验进水中的  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  主要是配水时加入氯化铵产生的.进、出水中  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  浓度的变化及  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  去除率变化曲线如图 4 和图 5 所示.

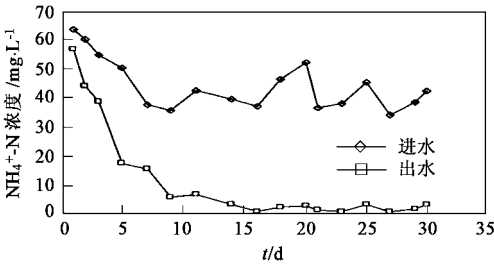


图 4 进出水  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  浓度变化曲线

Fig. 4 Variation of  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  between influent and effluent

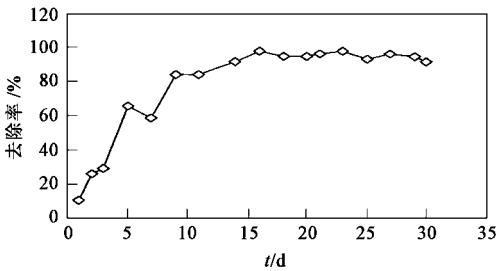


图 5  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  去除率变化曲线

Fig. 5 Variation of  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  removal efficiency

从图 4 和图 5 可以看出:在试验刚开始时,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  的去除效率很低,只有 10 % ~ 30 %;随着试验的进行,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  的去除效率逐渐稳步提高,大约经过 2 周左右,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  的去除率开始稳定在 90 % 以上;进水  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  浓度在 34.5 ~ 52.4 mg/L 变化,出水  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  浓度在 1 ~ 3 mg/L 左右.

上面的试验结果表明,尽管反应器内所接种的活性污泥中含有大量的硝化细菌或亚硝化细菌(因

为该活性污泥在处理生活污水时具有很好的硝化效果),但当进水水质发生突然改变时,这些细菌的活性还是受到了较大的抑制,从而影响了  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  的去除效果.经过一段时间的适应以后,硝化细菌和亚硝化细菌的活性得到了很好的恢复,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  去除率逐渐提高.

2.3 淹没式 MBR 对 TN 的去除效果

淹没式膜生物反应器对 TN 的去除效果如图 6 和图 7 所示.

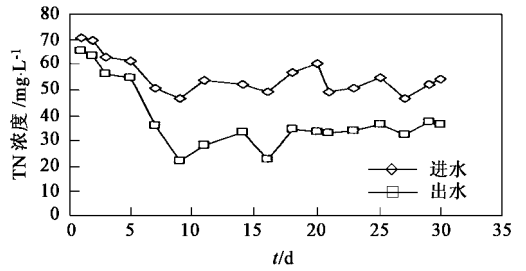


图 6 进出水 TN 浓度变化曲线

Fig. 6 Variation of TN between influent and effluent

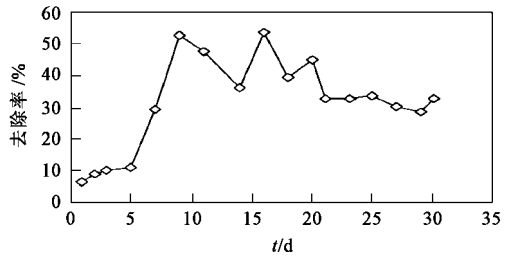


图 7 TN 去除率变化曲线

Fig. 7 Variation of TN removal efficiency

TN 去除一般有 2 种途径:一种是通过生物同化作用将氮固定在生物体内,通过排泥将氮从系统中去除;另一种是通过反硝化作用,将污水中的氮以气体( $\text{N}_2$ )的形式从系统中去除.

图 7 所示为试验中 TN 的去除率变化曲线,按照曲线的形状,可将其分为 3 个阶段:第 1 阶段为 1 ~ 5d;第 2 阶段为 5 ~ 21d;第 3 阶段为 21 ~ 30d.在第 1 阶段, TN 的去除率很低,平均大约为 10 %, TN 去除率低的原因有 2 个:一是污泥在本阶段处于对水质的适应期,污泥浓度增加缓慢,生物同化去除 TN 的作用很小;二是本阶段污泥浓度低,大约在 4 000 mg/L 左右,通过反硝化除氮的作用也较小,这 2 方面的原因导致了 TN 的去除效率较低.在第 2 阶段, TN 保持了相对较高的去除率,平均去除率在 40 % 左右, TN 的去除是生物同化作用和部分反硝

化共同作用的结果.在此阶段,污泥处于快速增长时期,生物同化除氮处于主导地位,而同时随着污泥浓度的增加,氧在污泥絮体内的传递受到了限制,污泥絮体内部缺氧区域增多,同步硝化-反硝化除氮作用越来越明显.在第3阶段,TN的平均去除率略有降低,平均在30%左右.此时,反应器内的污泥浓度已经基本趋于稳定( $10\ 000\text{ mg/L}$ 左右),因而在本阶段生物同化除氮作用已经很微弱,主要是依靠同步硝化-反硝化作用除氮.

## 2.4 淹没式 MBR 对 TP 的去除效果

淹没式 MBR 对 TP 的去除效果如图 8 和图 9 所示.

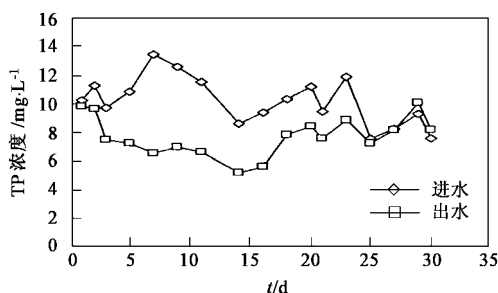


图 8 进出水 TP 浓度变化曲线

Fig. 8 Variation of TP between influent and effluent

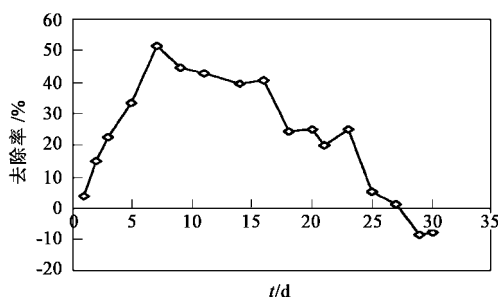


图 9 TP 去除率变化曲线

Fig. 9 Variation of TP removal efficiency

从图 8 和图 9 可以看出,在试验期间 TP 的去除率变化较大.试验开始时,TP 的去除率呈上升趋势,在前 7 d 内,TP 去除率从 3.9 % 升至 51.5 %;之后,TP 去除率开始逐渐下降,在试验末期,TP 出现了负去除率现象.

在活性污泥法中磷的去除主要是生物作用的结果.依靠除磷菌在好氧条件下能够过量摄取磷的特性,将水中的磷贮存在微生物体内,通过排除剩余污泥的形式,将磷从系统中去除.在本试验中,除取样外系统没有进行排泥,因而 TP 并没有从系统中真正去除,所表现出的 TP 去除率主要是生物合成代

谢的结果.试验开始阶段,反应器内污泥浓度增加较快,因而 TP 去除率呈上升趋势;随着污泥浓度增长速度的变缓,TP 的去除率也随着逐渐下降;在试验后期,由于反应器内的活性污泥浓度保持相对稳定,部分生物体内聚集的磷释放出来,使得 TP 出现了负去除率.

从图 8 和图 9 的试验结果得出,对于 MBR 处理系统,若要获得较为理想的 TP 去除率,就必须定期排除剩余污泥.

## 2.5 GC/MS 水质分析

为了分析啤酒废水处理过程中的有机物变化规律,确定出水中剩余有机物质的种类,对合成啤酒废水的原水、反应器内上清液和膜组件出水进行了 GC/MS 水质全分析.

(1) 水样的预处理 ①在运行正常的系统中,分别取合成啤酒废水的原水、反应器内上清液和膜组件的出水,用快速滤纸进行过滤,滤后水样各为 2 L. ②将 2 L 滤后水样移入分液漏斗,加入 100 mL 重蒸的二氯甲烷,进行萃取,待分液漏斗内分层稳定后,收集下部的二氯甲烷;重新加入 100 mL 重蒸的二氯甲烷,进行 2 次萃取. ③向水样内加入 200 mL 重蒸的乙醚,进行萃取,待分液漏斗内分层稳定后,放掉下层的水样,收集上层的乙醚. ④将收集的二氯甲烷和乙醚溶剂一起移入 KD 浓缩器,在 60 ℃ 的水浴进行加热浓缩,待溶剂容积减小至 1 mL 时,将 KD 浓缩器从水浴上取下,此时完成了水样的预处理过程.

(2) GC/MS 操作条件 ①分析仪器:Agilent 6890 N-5973 N. ②色谱条件:气化室初始温度 40 ℃,初始时间 2 min;程序升温速率为 5 ℃/min,最终温度 280 ℃,保持 5 min.色谱载气为氦气,采用无分流进样,柱压为 7.65 psi,吹扫流量 20 mL/min.色谱柱型号:Agilent 19091 S-433, HP-5 MS.色谱柱尺寸:0.25 mm × 30 m × 0.25 μm. ③质谱条件:倍增器电压为 1341.2 V;四级杆温度为 150 ℃,最大 200 ℃;离子源温度为 230 ℃,最大 250 ℃.

(3) GC/MS 结果分析 GC/MS 测定结果如图 10 所示.根据检索结果,对原水、反应器上清液和出水中的有机物进行了分类、整理,结果见表 1.

从表 1 中可以看出,原水中共检出有机物 53 种,上清液 38 种,出水 24 种.

在原水中有有机酸所占比重最大,约占总量的 66.142 %,往下依次为醇类、酯类和烷烃类等,造成原水中有有机酸较多的原因是啤酒废水在贮水箱中发生了部分水解与酸化.

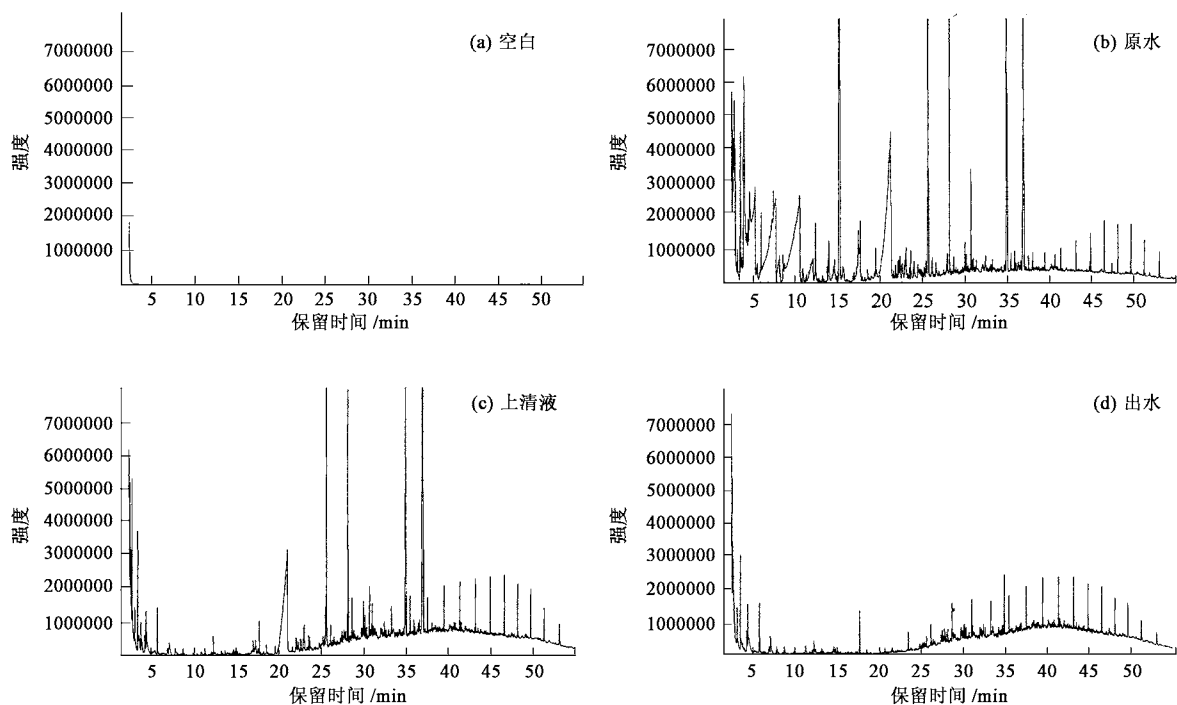


图 10 GC/MS 检测结果  
Fig.10 Results of GC/MS

表 1 不同水样中有机物种类与数量对比

| Table 1 Comparison of organic matter's kinds and quantities in different samples |             |            |           |
|----------------------------------------------------------------------------------|-------------|------------|-----------|
| 水样                                                                               | 原水          | 上清液        | 出水        |
| 总峰面积                                                                             | 10430951700 | 4564858004 | 896819390 |
| 有机物种类                                                                            | 53          | 38         | 24        |
| 烷烃                                                                               | 16          | 21         | 19        |
| 比例/ %                                                                            | 5.751       | 20.402     | 79.8      |
| 烯烃                                                                               | 1           | 0          | 0         |
| 比例/ %                                                                            | 0.253       | 0          | 0         |
| 酸类                                                                               | 20          | 5          | 1         |
| 比例/ %                                                                            | 66.142      | 42.215     | 6.874     |
| 醇类                                                                               | 7           | 6          | 1         |
| 比例/ %                                                                            | 15.632      | 8.604      | 4.919     |
| 酮类                                                                               | 2           | 1          | 0         |
| 比例/ %                                                                            | 0.398       | 1.161      | 0         |
| 酚类                                                                               | 1           | 0          | 0         |
| 比例/ %                                                                            | 0.786       | 0          | 0         |
| 酯类                                                                               | 5           | 3          | 0         |
| 比例/ %                                                                            | 10.855      | 24.416     | 0         |
| 醛类                                                                               | 1           | 0          | 0         |
| 比例/ %                                                                            | 0.377       | 0          | 0         |
| 苯类                                                                               | 0           | 2          | 3         |
| 比例/ %                                                                            | 0           | 3.2        | 8.403     |

有机物种类减少了 15 个.从表 1 结果可以看出,上清液中的酸、醇类有机物所占比例减少,说明酸、醇类有机物在反应器内优先被微生物降解.上清液中的有机物主要以酸、酯、多碳的烷烃为主.

经膜组件的出水中,有机物的种类比上清液又减少了 14 个;总峰面积同原水相比降低了 91.40%.出水中近 80%的有机物为分子量相对较大的烷烃类,这些物质难于被微生物降解利用,又不能被膜组件所截留.

对比膜组件出水与上清液发现,酸、醇、酯类等有机物在经过膜组件时又进一步得到去除,使得有机物数量大大减少.可见,膜组件对保证系统出水水质的稳定性起到了关键的作用.

### 3 结论

(1) 淹没式 MBR 处理啤酒废水稳定运行时,对 COD 和  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  有着良好的去除效果,在进水 COD 和  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  分别为 864 ~ 1780 mg/L 和 34.5 ~ 52.4 mg/L 的情况下,出水 COD 平均浓度在 60 mg/L 以下,出水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度为 1 ~ 3 mg/L, COD 与  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的平均去除率均在 90% 以上.

(2) MBR 工艺对进水有机负荷冲击具有较强的适应能力,当 COD 污泥负荷由 0.27 g/(g·d) 突然增

上清液与原水对比,总峰面积降低了 56.24 % ,

加至  $0.54\text{g}/(\text{g}\cdot\text{d})$  时,出水 COD 浓度并未出现较大的波动.

(3) 当反应器中的污泥处于增长期时,MBR 工艺对 TN 具有 40 % 左右的去除效果,是生物同化作用和同步硝化-反硝化共同作用的结果;当污泥浓度处于稳定期时,TN 去除率下降为 30 % 左右,主要是同步硝化-反硝化的结果.

(4) 当反应器内污泥处于增长期时,通过生物同化作用对 TP 具有一定的去除效果,最高去除率可达 51.5 %,而当污泥浓度稳定后,对 TP 基本没有去除效果,甚至出现负去除率现象,因此要想获得较为理想的 TP 去除率,就必须定期排除剩余污泥.

(5) 通过 GC/MS 分析得出,啤酒废水中低分子量的有机酸、醇类有机物在 MBR 中优先被降解去除,酸、醇、酯类等有机物在经过膜组件时又进一步得到降解,膜组件对于保证系统的最终出水水质起到了关键作用,出水中剩余的有机物主要为高分子量的烷烃类.

参考文献:

[1] 郑平,梅玲玲, Fogno Jean Claude. 喀麦隆啤酒废水厌氧生物处

理的研究.太阳能学报,2001,22(2):230~235.

- [2] 王松林,汪大庆.内循环 UASB 反应器+氧化沟工艺在啤酒废水处理中的应用.工业用水与废水,2001,32(2):23~24.
- [3] 孙骏.啤酒废水的厌氧-好氧生化处理.工业用水与废水,2001,32(3):32~33.
- [4] 赵勇,易军.啤酒废水生物治理工艺的综合评价.环境工程,2002,20(2):66~69.
- [5] 张永明,俞建堂,王建龙,钱易.增加内循环的生物反应器对啤酒废水处理效率的研究.环境科学学报,2000,20(6):727~730.
- [6] 许振良.膜法水处理技术.北京:化学工业出版社,2001.275~277.
- [7] Ross W R. Practical application of the ADUF process to the full-scale treatment of a maize processing effluent. Water Science and Technology,1992,25(10):27~39.
- [8] 王连军,荆晶,刘晓东,孙秀云.膜生物反应器与普通活性污泥法处理啤酒废水试验.环境科学研究,2000,13(6):30~33.
- [9] Cornelissen ER, W. Janse, J. Koing. Wastewater treatment with the internal MEMBIOR. Desalination,2002,146:463~466.
- [10] 国家环保局.水和水质监测分析方法(第三版).北京:中国环境科学出版社,1987.
- [11] 封莉,张立秋,吕炳南.污泥浓度对 MBR 运行特性的影响研究.哈尔滨工业大学学报,2003,35(3):307~310.